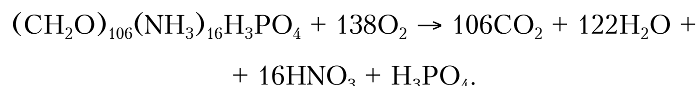
Г л а в а 8

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРЕННОЙ ОРГАНИКИ

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

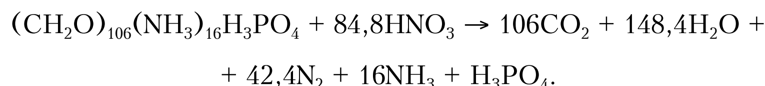
Воды, контактирующие с месторождениями углеводородов, характеризуются наличием органического вещества, состав которого в водах в общем виде выражается формулой $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4$. При взаимодействии с сильными окислителями органическое вещество окисляется до углекислого газа. В присутствии кислорода окисление протекает по уравнению



$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 \rightarrow 106CO_2 + 122H_2O +$$

$$+ 16HNO_3 + H_3PO_4.$$

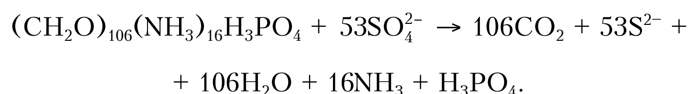
По мере расходования кислорода система переходит к потреблению кислорода, освобождающегося в процессе денитрификации соединений, содержащих NO_3^-, по схеме:



$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 84{,}8HNO_3 \rightarrow 106CO_2 + 148{,}4H_2O +$$

$$+ 42{,}4N_2 + 16NH_3 + H_3PO_4.$$

В анаэробных условиях, когда запасы кислорода исчерпываются, происходит бактериальная сульфат-редукция:



$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53SO_4^{2-} \rightarrow 106CO_2 + 53S^{2-} +$$

$$+ 106H_2O + 16NH_3 + H_3PO_4.$$

Количественно органическое вещество оценивается удвоенным содержанием органического углерода.

Наибольшее содержание $C_{орг}$ обнаружено в водах, контактирующих с нефтяными залежами. В водах газовых залежей того же района содержание $C_{орг}$ понижено, в водах непродуктивных зон оно еще меньше. Обогащение вод органическим углеродом по мере приближения к контурам нефтегазоносности может служить поисковым критерием для выделения этих зон.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к от-

бору проб” в стеклянную посуду, которую ополаскивают не менее двух раз отбираемой водой. Допускается непродолжительное (в течение 3 дн.) хранение проб при температуре 3–4 °С. При более длительном хранении используют консерванты: раствор хлорида ртути $HgCl_2$ (0,1 см^3 на 25 см^3 пробы) или концентрированную серную кислоту (1 см^3 на 100 см^3 пробы).

Сущность метода. Метод основан на окислении органического вещества до углекислоты с сернохромовой смесью при нагревании с последующим оттитровыванием избытка непрореагировавшей сернохромовой смеси раствором соли Мора в присутствии индикатора дифениламина.

Мешающие влияния. Определению мешают: двухвалентное железо, сероводород и другие легко окисляемые вещества. В этом случае в пробу добавляют 1–5 см^3 пероксида водорода (30%-ного), раствор нагревают до 70 °С, охлаждают, в случае необходимости фильтруют. Конечный расчет производят на аликвоту, взятую до устранения мешающих влияний.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Водорода пероксид H_2O_2, 30%-ный водный раствор.

Серебро сернокислое Ag_2SO_4, кристаллическое.

Кислота серная H_2SO_4, плотность – 1,84 г/см^3.

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$.

Сернохромовая смесь, раствор 0,4 н. В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 вносят 20 г $K_2Cr_2O_7$, растворяют в небольшом количестве воды (~200 см^3), вносят небольшими порциями 0,5 дм^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3) и после охлаждения объем раствора доводят водой до метки.

Кислота фосфорная H_3PO_4, плотность – 1,7 г/см^3.

Дифениламин $C_{12}H_{11}N$, раствор 5 г/дм^3. 0,5 г дифениламина растворяют в 20 см^3 воды в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3 и небольшими порциями прибавляют серную кислоту (плотность – 1,84 г/см^3) до метки.

Соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, раствор 0,2 н. 78,4 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 с дистиллированной водой и осторожно добавляют 20 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3). После охлаждения объем раствора доводят водой до метки.

Проведение анализа

25 см^3 исследуемой пробы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 0,1 г сернокислого серебра, 1 см^3 концентрированной серной кислоты и ставят в темное

место на 1,5 ч для осаждения хлоридов. Затем приливают 10 $см^3$ сернохромовой смеси, ставят на горячую песчаную баню, нагревают до слабого кипения и кипятят 5 мин (колбу накрывают воронкой с коротким носиком). По охлаждении добавляют 2 $см^3$ фосфорной кислоты, 8 капель дифениламина и оттитровывают избыток непрореагировавшей сернохромовой смеси раствором соли Мора до перехода синего цвета в грязно-зеленый. Во время титрования содержимое колбы тщательно перемешивают, так как изменение окраски происходит от одной капли довольно медленно. Параллельно проводят "холос-тое" определение с дистиллированной водой.

Обработка результатов

Содержание углерода X (мг/$дм^3$) определяют по формуле

$$X = (a - b) \cdot 0{,}6 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем 0,2 н раствора соли Мора, пошедший на титрование "холостой" пробы, $см^3$; b – объем, пошедший на титрование исследуемой пробы, $см^3$; 0,6 – масса углерода, соответствующая 1 $см^3$ 0,2 н раствора соли Мора, мг; V – объем пробы, взятый на определение, $см^3$.

Для пересчета $С_{орг}$ на органическое вещество найденное количество углерода, выраженное в мг/$дм^3$, умножают на условный коэффициент 2,1.

Пример. Объем пробы, взятый для анализа V = 25 $см^3$; объем титранта, пошедший на титрование пробы b = 21,8 $см^3$; на титрование "холостой" пробы a = 24,6 $см^3$. Содержание органического углерода:

$$X = (24{,}6 - 21{,}8) \cdot 0{,}6 \cdot 1000 / 25 = 67{,}2 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание органического вещества: $67{,}2 \cdot 2{,}1 = 141{,}12$ мг/$дм^3$.

8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, получаемые замещением одного или нескольких атомов водорода в ядре гидроксильными группами. Простейшие из них: фенол C_6H_5OH (карболовая кислота) – производное бензола, и крезол – производное толуола, в котором гидроксильная группа может находиться в орто-, мета- и пара-положениях.

Наличие фенолов в пластовых водах нефтегазовых месторождений является прямым поисковым показателем продуктив-

ности структур и зависит от свойств, состава углеводородных флюидов, термобарических условий недр, минерализации вод.

В водах сероводородсодержащих объектов фенолы не являются критерием нефтегазоносности, так как вступают в реакцию с сероводородом, образуя меркаптаны.

Фенолы являются основным компонентом сточных вод химических производств, попутных и сточных вод газо-нефтедобывающей и перерабатывающей отраслей. Попадая в питьевые воды, фенолы придают воде неприятный хлорфенольный запах и привкус, в рыбохозяйственных водоемах нарушают биологический режим. ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения 0,001 мг/дм^3.

Приводится колориметрический метод определения фенола с диметиламиноантипирином.

Отбор проб. Проба отбирается в стеклянную посуду, резиновые пробки оборачивают двумя-тремя слоями фольги или кальки, которые обезжиривают кипячением в растворе Na_2CO_3 (10 г/дм^3). Фенолы не стабильны при хранении (летят, окисляются), поэтому пробы консервируют кристаллическим гидроксидом натрия (калия) из расчета 4 г на 1 дм^3 пробы. При этом фенолы переводятся в феноляты, более стойкие при хранении.

Глубинная проба отбирается специальным пробоотборником. Перевод ее из пробоотборника в бутылку производится через сифон (шланг, трубка), опущенный до дна бутылки, заполняя ее под пробку. Это позволяет сократить до минимума контакт воды с кислородом воздуха.

Необходимый объем проб на анализ − 0,5 дм^3. Эти пробы могут быть использованы также для определения бензола, его гомологов и нафтеновых кислот. Пробы хранят в холодильнике.

Сущность метода. Метод основан на образовании окрашенных соединений фенола с диметиламиноантипирином (пирамидоном) в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя в щелочной (pH = 9,3) среде. При этом развивается окраска растворов от желтой до малиновой пропорционально концентрации фенола.

Мешающие влияния. Прямому определению фенолов в воде мешают кислоты, щелочи, соли, сероводород, органические соединения.

Мешающее влияние всех компонентов устраняется выделением фенолов с водяным паром путем отгонки на установке (рис. 8.1). Установка состоит из колбы для отгона $V = 350 \div 750$ см^3, переводника-каплеуловителя, холодильника

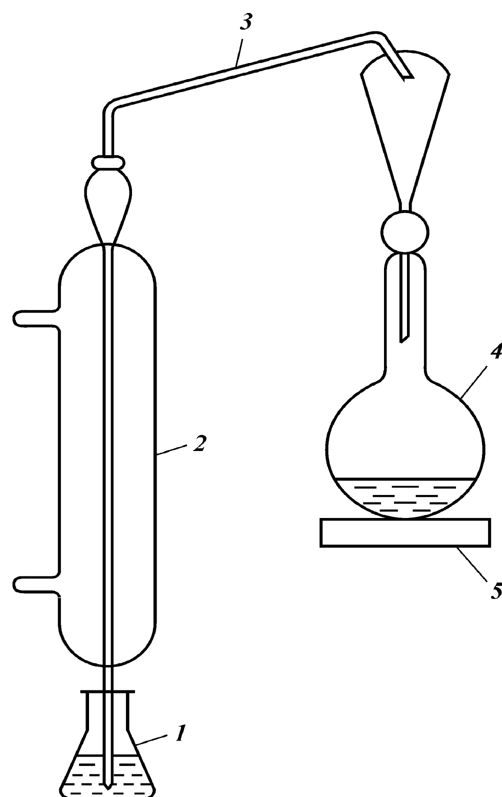


Рис. 8.1. Прибор на шлифах для отгонки летучих с водяным паром фенолов:
1 – колба-приемник; *2* – холодильник; *3* – переводник-каплеуловитель; *4* – колба для отгона; *5* – электроплитка

Либиха, колбы-приемника. Все составляющие соединяются на шлифах.

При определении фенолов в высокоминерализованных водах, чтобы избежать переброса при отгоне, в колбу для отгона добавляют 300–400 $см^3$ воды. Определению фенолов мешают большие концентрации нефтепродуктов и смол. Их удаляют перед отгонкой фенолов экстракцией четыреххлористым углеродом при pH = 12 ÷ 12,5. Влияние сероводорода устраняют добавлением в перегонную колбу сульфата меди.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества, дистиллированную воду.

Диметиламиноантипирин, спиртовый раствор 70 $г/дм^3$. 1,75 г диметиламиноантипирина растворяют в 20 $см^3$ спирта, доводят объем до 25 $см^3$. Раствор годен в течение месяца.

Аммиак NH_4OH, 25%-ный водный раствор.

Аммоний надсернокислый, персульфат $(NH_4)_2S_2O_8$, 200 г/дм^3. 10 г $(NH_4)_2S_2O_8$ растворяют в 40 см^3 воды, нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, доводят объем до 50 см^3. При необходимости фильтруют. Раствор годен в течение месяца. Реакция раствора должна быть щелочной, pH проверяют перед началом анализа.

Хлорид аммония NH_4Cl, буферный раствор, pH = 9,3. 12,5 г соли растворяют в ~230 см^3 воды, прибавляют 10 см^3 раствора аммиака (25 %), проверяют pH по бумаге "Рифан". При pH = = 9,3 доводят объем до 250 см^3.

Гидроксид натрия NaOH, раствор 0,05 н. 1 г NaOH растворяют в воде, объем доводят до 0,5 дм^3.

Серная кислота H_2SO_4, раствор 1:3. 50 см^3 кислоты (плотность – 1,84 г/см^3) приливают 150 см^3 воды.

Сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, раствор 100 г/дм^3. 10 г сульфата меди растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Хлороформ.

Изоамиловый спирт.

Экстракционная смесь. 100 см^3 хлороформа смешивают с 200 см^3 изоамилового спирта.

Фенол C_6H_5OH. Стандартный раствор фенола готовят из ампулы.

Основной стандартный раствор фенола 1 мг/см^3. В мерную колбу на 50 см^3 наливают 10–20 см^3 воды, взвешивают на аналитических весах, добавляют несколько кристалликов фенола и снова взвешивают. Разница в массах соответствует массе фенола. Доводят объем раствора до метки и рассчитывают массу фенола в 1 см^3.

Для приготовления раствора концентрацией 1 мг/см^3 в колбу на 100 см^3 вносят такой объем полученного раствора, который содержит 100 мг фенола.

Пример. Масса колбы вместимостью 50 см^3 с водой 28,5442 г; масса с добавленным фенолом 28,7875 г; масса фенола 28,7875 – 28,5442 = 0,2433 г; 1 см^3 раствора содержит 243,3 : 50 = 4,87 мг/см^3; 100 мг будут содержать 100 : 4,87 = = 20,5 см^3; 20,5 см^3 раствора вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и объем доводят до метки. Раствор содержит 1 мг/см^3 фенола.

Рабочий раствор фенола (I), 0,01 мг/см^3. 1 см^3 основного стандартного раствора вносят в мерную колбу на 100 см^3, объем доводят до метки.

Рабочий раствор фенола (II), 0,001 мг/см^3. 10 см^3 раствора (I) вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем доводят до метки водой.

I и II рабочие растворы готовят непосредственно перед получением стандартной шкалы и калибровочного графика.

Проведение анализа

В колбу наливают 10–100 см^3 исследуемой пробы, воду не фильтруют. Объем доводят до ~200 см^3, добавляют 5 см^3 раствора сульфата меди (100 г/дм^3), 5 см^3 раствора H_2SO_4 (1:3). При этом феноляты переводятся в летучие фенолы, в случае присутствия сероводорода последний связывается в сульфид меди. В колбу-приемник *4* наливают 10 см^3 0,05 н раствора NaOH.

Во избежание потерь фенолов конец холодильника погружают в этот раствор. Отгоняют ~85 см^3, реакция дистиллята должна быть щелочной. В случае кислой реакции отгон нейтрализуют несколькими каплями 1 н раствора NaOH по лакмусовой бумаге. Доводят объем отгона водой до 100 см^3. Одновременно проводят "холостое" определение. В колбу наливают 10 см^3 0,05 н раствора NaOH и 90 см^3 дистиллированной воды. В обе колбы последовательно вносят по 2 см^3 буферного раствора pH = 9,3, 1 см^3 раствора диметиламиноантипирина, 3 см^3 персульфата аммония. После внесения каждого реактива содержимое колб встряхивают. Через 45 мин пробы колориметрируют на фотоколориметре, кювета 50 мм, светофильтр зеленый, λ = 540 нм.

Из значения оптической плотности исследуемой пробы вычитают значение "холостой" пробы и по калибровочному графику определяют массовую концентрацию фенолов в пробе.

Построение калибровочного графика. Для получения стандартной шкалы используют рабочий раствор фенола (I) с концентрацией 0,01 мг/см^3. В колбу для отгона последовательно вносят 0,1, 2, 3...10 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,03...0,1 фенола в пробе, мг/см^3, добавляют ~200 см^3 воды, 5 см^3 сульфата меди, 5 см^3 серной кислоты. В колбу-приемник наливают 10 см^3 0,05 н раствора NaOH. Отгоняют ~85 см^3, объем доводят до 100 см^3. В серию отгонов вносят те же реактивы и выполняют те же операции, как в проведении анализа. Колориметрируют, строят график. На оси абсцисс откладывают значения массовой концентрации фенолов в пробе, мг/см^3; на оси ординат – значения оптической плотности стандартов за вычетом оптической плотности нулевой пробы.

Определение фенолов в питьевых и поверхностных водах

(*с экстракцией*). При содержании фенолов в воде меньше 0,02 мг/дм^3 пробу воды объемом 0,5 дм^3 помещают в колбу для отгона, добавляют 5 см^3 сульфата меди (100 г/дм^3) и 5 см^3 серной кислоты (1:3). В колбу-приемник наливают 10 см^3 0,05 н NaOH, погружая в него конец холодильника. Отгоняют ~450 см^3 дистиллята. Проверяют его реакцию. В случае кислой реакции отгон нейтрализуют NaOH (0,1 н) по лакмусовой бумаге. Доводят объем до 500 см^3, переносят его в коническую колбу на 750 см^3, добавляют 10 см^3 буферного раствора, 1,5 см^3 раствора диметиламиноантипирина и 15 см^3 раствора персульфата аммония.

После добавления каждого реактива смесь интенсивно перемешивают. Через 45 мин в колбу добавляют 20 см^3 экстракционной смеси (хлороформ – изоамиловый спирт в отношении 1:2), встряхивают в течение 2 мин, разделяют в делительной воронке. Слой растворителя собирают в пробирку с притертой пробкой предварительно профильтровав через бумажный фильтр (белая лента) для удаления водной эмульсии и повышения устойчивости окраски по времени. Промывают фильтр небольшими порциями хлороформа общий объем экстракта доводят до 20 см^3. Окраска экстракта устойчива в течение 4 ч.

Так же параллельно проводят “холостое” определение.

Оптическую плотность замеряют в кювете с толщиной слоя 10 мм с синим светофильтром, λ = 440 нм.

После вычитания оптической плотности “холостого” определения из значения оптической плотности исследуемой пробы по калибровочному графику находят содержание фенолов в пробе, мг/см^3.

Построение калибровочного графика (*с экстракцией*). Для получения стандартной шкалы применяется рабочий раствор (II), содержащий 0,001 мг/см^3 фенола.

1, 2, 3...9, 10 см^3 раствора фенола, что соответствует 0,001; 0,002...0,009; 0,01 фенола в пробе, мг/см^3, вносят в колбу для отгона, добавляют до 500 см^3 воды, добавляют все реактивы и отгоняют, повторяя все операции как в проведении анализа. Проводят “холостое” определение.

По результатам колориметрирования экстрактов после вычитания оптической плотности “холостой” пробы строят калибровочный график определения фенолов с экстракцией.

Обработка результатов

Содержание фенолов X (мг/дм^3) рассчитывают для обоих вариантов по формуле:

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – концентрация фенолов в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 6–14 %.

Пример. Объем исследуемой пробы V = 25 см^3. Оптическая плотность образца с реактивами – 0,13, холостой пробы – 0,065. Оптическая плотность пробы за вычетом холостой 0,13 – – 0,065 = 0,065. Ей соответствует содержание фенола, равное 0,0255 мг/см^3;

$$X = 0{,}0255 \cdot 1000 : 25 = 1{,}02 \text{ мг/дм}^3.$$

8.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

К ароматическим углеводородам (АУВ) относятся бензол и его гомологи (толуол, этилбензол, нафталин).

Ароматические углеводороды в пластовых водах нефтегазовых месторождений являются продуктом взаимодействия системы вода-порода-залежь, поэтому бензол и его гомологи в водах разведочных структур являются прямыми показателями продуктивности. В водах газоконденсатных месторождений характерно наличие больших концентраций бензола, в нефтяных водах преобладают толуол, этилбензол и др.

В водах пустых и газовых структур бензол и толуол либо отсутствуют, либо идентифицируются их фоновые значения.

Содержание АУВ зависит от термобарических условий, от минерализации воды, состава углеводородного флюида.

В питьевые и поверхностные воды АУВ попадают вследствие загрязнения вод промышленными стоками, ПДК бензола для рыбохозяйственных водоемов 0,5 мг/дм^3.

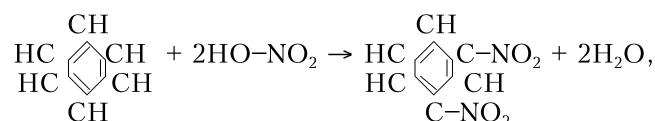
Приводится метод определения бензола, основанный на реакции титрования ароматических углеводородов.

Отбор проб. При контакте пластовых вод, содержащих бензол, с кислородом воздуха происходит сопряженное окисление бензола и фенолов. Это явление необходимо учитывать при отборе проб.

Пробы отбирают глубинным пробоотборником и переводят в бутылку через шланг, опуская его до дна и, по мере наполнения емкости, поднимают вверх. Емкость наливают под пробку, плотно закрывают. Определение выполняют непосредственно

после открытия пробы. Можно использовать пробу, отобранную для определения фенолов.

Сущность метода. Метод основан на реакции нитрования ароматических углеводородов до динитро- или тринитросоединений по реакции:



которые, вступая в реакцию со щелочью, образуют окрашенное соединение. Интенсивность окраски зависит от концентрации, которая определяется колориметрически.

Мешающие влияния. Определению мешают:

фенолы. Для устранения их влияния в исследуемую воду добавляют щелочь, связывая фенолы в нелетучие феноляты;

ароматические углеводороды, которые могут присутствовать в воздухе помещения. В этом случае перед колбой ставят два поглотителя: с нитрующей смесью и с раствором щелочи в качестве буфера;

пары воды. При этом реакция нитрования идет с образованием окислов азота, содержимое первого поглотителя приобретает бурый цвет. Для устранения этого необходимо отрегулировать температуру нагревания и скорость барботирования воздуха.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3).

Аммония нитрат NH_4NO_3.

Нитрующая смесь. 10 г нитрата аммония, высушенного при 80 °С в течение 2 ч и растертого в порошок, растворяют в 100 см^3 серной кислоты (плотность – 1,84 г/см^3).

Эфир серный медицинский.

Ацетон перегнанный.

Натрия гидроксид NaOH, растворы 400 г/дм^3; 200 г/дм^3; 50 г/дм^3. Соответственно 40 г, 20 г, 5 г растворяют в 50–60 см^3 воды. После охлаждения объем раствора доводят до 100 см^3.

Кислота уксусная CH_3COOH, ледяная.

Бензол, толуол, этилбензол.

Глицерин технический.

Спирт этиловый.

Аммиак NH_4OH, раствор 25%-ный.

Лакмусовая бумага.

Стандартный раствор бензола C_6H_6. В мерную колбу (V = = 25 см^3) с притертой пробкой наливают 10–15 см^3 80 % или ледяной уксусной кислоты, взвешивают на аналитических весах, добавляют 1–2 капли бензола и снова взвешивают. Разница в массе соответствует массе бензола. Объем доводят до метки уксусной кислотой и рассчитывают массу бензола в 1 см^3 раствора.

Установка для определения водорастворенной ароматики (рис. 8.2). Установка состоит из круглодонной колбы объемом 250–300 см^3, снабженной трубкой для протягивания воздуха и дефлегматором для улавливания паров воды. Дефлегматор соединяют с двумя поглотителями Полежаева *7* и *8* малого размера и водоструйным насосом.

Выдувание бензола и его гомологов производится при температуре 90–100 °С. Для нагревания рекомендуется глицериновая баня с терморегулятором (электроконтактный термометр, тепловое реле).

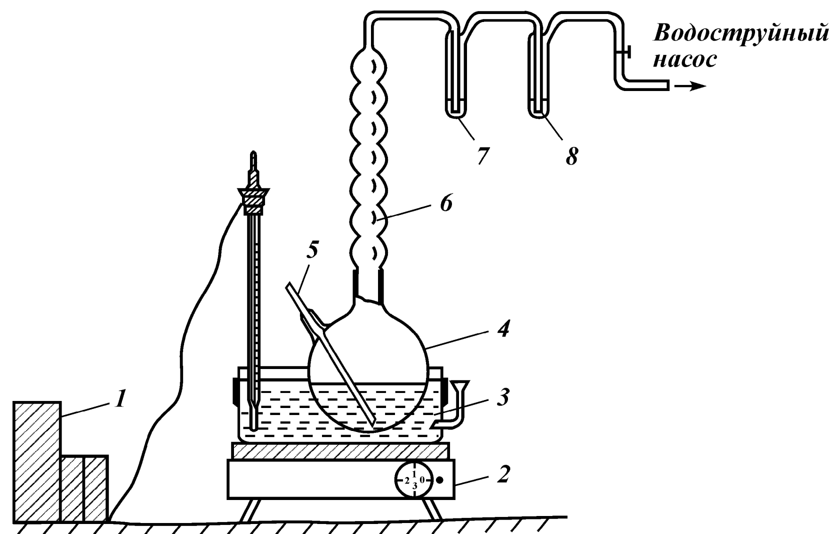


Рис. 8.2. Установка для определения воднорастворенной ароматики:
1 – блок терморегуляции (электроконтактный термометр и тепловое реле); *2* – электроплитка; *3* – водная или глицериновая баня; *4* – круглодонная колба; *5* – воздушная мешалка для протягивания воздуха; *6* – дефлегматор; *7* – поглотитель I; *8* – поглотитель II

Проведение анализа

Согласно приведенной табл. 8.1, в колбу *4* помещают такой объем исследуемой воды, в котором содержалось бы не более 0,2 мг бензола, доводят объем до 200 см^3, добавляют 1–1,5 см^3 раствора NaOH (400 г/дм^3), ставят в баню. В поглотители наливают по 2 см^3 нитрующей смеси, соединяют с дефлегматором, водоструйным насосом, все герметично соединяют с помощью шлифов и резиновых трубок, включают обогрев бани и водоструйный насос. Скорость протягивания воздуха 3–4 пузырька в секунду (при такой скорости можно сосчитать отдельные пузырьки воздуха).

После нагревания бани до 90 °C продолжают протягивание воздуха в течение 30 мин при этой температуре, затем, не отключая водоструйный насос (во избежание засасывания нитрующей смеси в дефлегматор), отсоединяют первый поглотитель от дефлегматора, второго поглотителя и ставят его в кипящую водяную баню (стакан с водой) на 30 мин для проведения реакции нитрования.

После охлаждения содержимое поглотителя переносят небольшими порциями воды (общий объем 15–20 см^3) в колбу (V = 100 см^3) с притертой пробкой и при охлаждении (колбу ставят в кристаллизатор с водой) и помешивании нейтрализуют из пипетки по каплям раствором NaOH (400 г/дм^3) до синего цвета лакмусовой бумаги (кусочек ее бросают в колбу). Добавляют избыток щелочи 0,5 см^3 и оставляют стоять 30 мин.

В колбу со смесью добавляют 6 см^3 эфира, 1 каплю метилоранжа (для четкого визуального разделения смеси), энергично встряхивают в течение 2 мин, содержимое выливают в делительную воронку (V = 100 см^3). После отстоя (1–2 мин) и разделения смеси нижний слой сливают в ту же колбу, добавляют 4 см^3 эфира и повторяют экстрагирование. Верхний слой сливают в градуированную пробирку на 10 см^3.

Таблица 8.1

Ориентировочный объем воды для определения бензола в зависимости от его содержания

Массовая концентрация бензола, мг/дм^3	Объем воды для анализа, см^3
0,01÷1,0	200
1,0÷2,0	100
2,0÷4,0	50
4,0÷10,0	20
10,0÷20,0	10

После окончания экстракции колбу и воронку ополаскивают 1–2 $см^3$ эфира. Общий объем эфирной вытяжки в пробирке доводят чистым эфиром до 10 $см^3$ и перемешивают. Пипеткой переносят 1 $см^3$ эфирного экстракта в пробирку, добавляют 4 $см^3$ ацетона и 0,5 $см^3$ раствора NaOH (200 г/$дм^3$), встряхивают в течение 1 мин. В присутствии бензола развивается фиолетовая окраска. Колориметрируют через 20 мин в кювете с толщиной слоя 5 мм, светофильтр желтый, λ = 590 нм.

Если окраска в пробирке с исследуемой пробой выше стандарта, то для колориметрирования берут меньший объем эфирного экстракта (0,1; 0,2 $см^3$), добавляют эфир до 1 $см^3$, ацетон, щелочь, либо повторяют анализ с меньшим объемом исследуемой воды.

Если окраска пробы слабее стандартной шкалы, оставшиеся 5–9 $см^3$ эфирного экстракта испаряют в фарфоровой чашке при комнатной температуре до 1 $см^3$, смывают ацетоном в пробирку, добавляют щелочь и колориметрируют.

При массовых анализах можно оставлять эфирные экстракты и пробы в поглотителях после 30 минутного прогрева в кипящей водяной бане.

Построение калибровочного графика. Собирают установку как при проведении анализа.

В колбу вносят такое количество стандартного раствора бензола, которое содержит точно 0,2 мг бензола. Добавляют 200 $см^3$ воды и проводят все операции, как в проведении анализа, до получения 10 $см^3$ эфирного экстракта. 1 $см^3$ экстракта соответствует 0,02 мг бензола.

Для получения стандартной шкалы в серию пробирок вносят 0,1; 0,2; 0,3...1,0 $см^3$ эфирного экстракта, добавляют эфир соответственно до 1 $см^3$, т.е. 0,9; 0,8 и т.д., 4 $см^3$ ацетона, 0,5 $см^3$ NaOH, встряхивают в течение 1 мин, колориметрируют через 20 мин в кювете с толщиной слоя 5 мм, светофильтр желтый, λ = 590 нм. Строят калибровочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация бензола в пробе, мг/$см^3$; на оси ординат – оптическая плотность.

Обработка результатов

Массовую концентрацию бензола X (мг/$дм^3$) рассчитывают по формуле:

$$X = a \cdot 10 \cdot 1000 / (V_1 \cdot V),$$

где a – масса бензола в пробе, определенная по графику, мг/$см^3$; V_1 – объем эфирного экстракта, взятый для колориметрирования, $см^3$; V – объем пробы исследуемой воды, $см^3$.

Допустимые расхождения между повторными определениями составляют 25 %.

Пример. Объем воды, взятый для определения $V = 200$ см^3; объем эфирного экстракта, взятый для колориметрирования $V_1 = 0{,}5$ см^3; оптическая плотность 0,14; этой плотности соответствует концентрация бензола в пробе $a = 0{,}0034$ мг/см^3. Массовая концентрация бензола в исследуемой воде

$$X = 0{,}0034 \cdot 10 \cdot 1000/(0{,}5 \cdot 20) = 3{,}40 \text{ мг/дм}^3.$$

Определение гомологов бензола. Определение толуола, этилбензола, нафталина выполняют, как и определение бензола, но с некоторыми изменениями.

Стандартные растворы толуола, этилбензола и нафталина, шкалу эталонов, калибровочные графики готовят как при определении бензола.

При протягивании воздуха нагревают баню до 100 °С и затем продолжают протягивание воздуха для толуола и этилбензола 1 ч, нафталина 2 ч, суммы углеводородов 4 ч.

Нейтрализацию проводят 25 % раствором аммиака по лакмусовой бумаге без добавления избытка и сразу начинают экстракцию эфиром 6 и 4 см^3.

1 см^3 эфирного экстракта переносят в пробирку, добавляют 4 см^3 этилового спирта и 1 каплю раствора гидроксида натрия (50 г/дм^3), все перемешивают. Окраска развивается сразу. Колориметрируют через 5–10 мин в кювете толщиной 5 мм, $\lambda = 490$ нм.

В присутствии толуола развивается сиреневая окраска, переходящая в розовато-оранжевую, этилбензола – в желтовато-розовато-желтую. Реакция для определения толуола, этилбензола, нафталина – групповая. Бензол не мешает их определению. Обработка результатов производится по формуле, как для массовой концентрации бензола.

8.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

К слабым органическим кислотам относятся: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая и др.

В составе водорастворенного органического вещества углеводородных месторождений значительную долю занимают летучие органические кислоты и их соли, которые являются промежуточными продуктами преобразования углеводородов. Высокое содержание органических кислот в подземных водах

(сотни и тысячи мг/дм^3) может служить прямым нефтегазопоисковым показателем.

Существует зависимость содержания органических кислот от минерализации и химического состава воды. В жестких водах высокой минерализации концентрации органических кислот ниже, чем в щелочных. Это объясняется повышенной растворимостью натриевых и калиевых солей органических кислот в щелочных водах.

В природных водах органические кислоты находятся в виде недиссоциированных молекул и частично в ионной форме. Их состав и концентрация определяются как внутриводоемными процессами, связанными с жизнедеятельностью водорослей, бактерий и животных организмов, так и с поступлением этих веществ с атмосферными осадками или промышленными стоками. Концентрация органических кислот в природных поверхностных водах колеблется в пределах от n·10 до n·10^2 мкг-экв/дм^3. Повышенное содержание ряда органических кислот в таких водах указывает на загрязненность стоками и значительно ухудшает их органолептические свойства. Способность кислот легко окисляться может нарушать газовый режим и ухудшать общее санитарное состояние водоемов.

Приводится простой, надежный и чувствительный метод ацидиметрического титрования, позволяющий определять сумму летучих органических кислот в воде любой концентрации.

Отбор проб. Для определения органических кислот пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб". Вследствие высокой биохимической активности органических кислот длительное хранение проб не допускается, так как при этом возможно изменение их качественного и количественного состава. Хранить пробы рекомендуется при температуре 2–4 °С не более суток в емкости, плотно закрытой пробкой.

Сущность метода. Метод позволяет определять содержание жирных кислот во фракциях веществ, летучих с водяным паром из кислой среды, а также суммарное содержание слабых органических кислот в водах.

Метод заключается в титровании пробы, содержащей смесь сильных и слабых кислот. Сильные кислоты полностью оттитровываются до достижения pH = 4,1 в присутствии смешанного индикатора, метилоранж+индигокармин, с переходом окраски в эквивалентной точке в зеленую. Сумма слабых органических кислот оттитровывается сильным основанием в интервале pH от 4,1 до 9,9. При этом используется смешанный индикатор, фенолфталеин+тимолфталеин, который в кислой среде не

имеет окраски – бесцветен (не перекрывает действия кислотного индикатора) и меняет окраску раствора при pH = 9,9 до розово-фиолетовой.

Мешающие влияния. Определению мешают наличие в воде гидрокарбонат-ионов и кислотообразующих газов (H_2S, CO_2), высокая минерализация, повышенные концентрации $CaCl_2$. Последний завышает результаты определений, что обусловлено возможностью образования HCl.

Их устраняют выделением слабых органических кислот путем отгонки с водяным паром в кислой среде: 500 (250) $см^3$ исследуемого раствора помещают в плоскодонную колбу вместимостью 1 $дм^3$, для равномерного кипения бросают 15–20 штук стеклянных бусинок, прибавляют H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/$см^3$) из расчета 0,4 $см^3$ на 100 $см^3$ воды и кипятят с обратным холодильником в течение 15–20 мин. При этом удаляются сероводород, углекислый газ.

После охлаждения (до 70–80 °C) колбу присоединяют через каплеуловитель к холодильнику и ведут отгон в колбу-приемник. Объем полученного дистиллята из 500 $см^3$ пробы должен быть не менее 450 $см^3$, из 250 $см^3$ – не менее 200 $см^3$.

Отгонку нужно вести медленно во избежание перехода в отогнанный раствор большого количества хлористого водорода, образующегося из растворенных в воде минеральных солей. Общая продолжительность отгонки из 500 $см^3$ при нормальной скорости составляет около 3 ч. При высокой минерализации во избежание выброса в колбу для отгона добавляют дистиллированную воду. Если полученный дистиллят имеет pH = 3, то его количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ (0,5 $дм^3$) и доводят бидистиллятом до метки.

При pH отгона более 3, что бывает с высокоминерализованными водами, дистиллят подкисляют 2 н раствором H_2SO_4 до pH = 3, добавляют стеклянные бусинки, 1,5 г сульфата серебра и повторно отгоняют.

Отгон также надо вести медленно. Объем второго дистиллята должен быть примерно равен объему первого. Продолжительность отгона при правильной скорости составляет около 4 ч. Во время кипячения дистиллят время от времени проверяют на наличие хлора. Для этого к небольшому количеству раствора, собираемого в пробирку непосредственно из холодильника, добавляют несколько капель азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой.

Полученный второй дистиллят переносят количественно в мерную колбу на 500 (250) $см^3$ и доводят до метки дважды перегнанной водой.

В таком виде проба готова к определению в ней слабых органических кислот.

В неминерализованных водах органические кислоты определяют титрованием непосредственно в пробе.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества. Растворы готовят на дистиллированной воде, свободной от углекислого газа, и защищают от попадания в них из воздуха кислотообразующих веществ. Растворы уксусной кислоты готовят на бидистилляте.

Для освобождения воды от углекислого газа ее кипятят до тех пор, пока объем не уменьшится примерно на 1/3. Кипение воды не должно быть слишком бурным.

Натрия гидроксид NaOH, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Натрия гидроксид NaOH, раствор 2 н. 8 г NaOH растворяют водой в мерном цилиндре, объем доводят до 1 $дм^3$.

Кислота азотная HNO_3, раствор 2 н. В мерную колбу (V = = 100 $см^3$) с водой приливают 14 $см^3$ HNO_3 (плотность – 1,39 $г/см^3$) и доводят объем до метки.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 2 н. В мерную колбу (V = = 100 $см^3$) с водой приливают 5,6 $см^3$ кислоты (плотность – 1,84 $г/см^3$), объем доводят водой до метки.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:4. К четырем объемам воды приливают один объем H_2SO_4 (плотность –1,84 $г/см^3$).

Кислота серная H_2SO_4, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Кислота уксусная CH_3COOH, растворы 0,1 н, 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Серебро сернокислое Ag_2SO_4.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$, раствор 0,1 н. Приготовление раствора описано в аргентометрическом определении хлоридов.

Натрия карбонат Na_2CO_3, раствор 0,01 н. 0,56 г Na_2CO_3 растворяют в воде и доводят объем до 1 $дм^3$ в мерной колбе.

Метилоранж, водный раствор 1 $г/дм^3$. 0,1 г индикатора растворяют в горячей воде, доводят объем до 100 $см^3$ в мерной колбе.

Индигокармин, водный раствор 2,5 $г/дм^3$. 0,25 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ воды. Раствор годен в течение 10 дн.

Фенолфталеин, спиртовый раствор 1 $г/дм^3$. 0,1 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ 96%-ного этилового спирта.

Тимолфталеин, спиртовый раствор 1 $г/дм^3$. 0,1 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ 96%-ного этилового спирта.

Индикатор для кислой среды (I). Готовят смешением двух

частей водного раствора метилоранжа и одной части водного раствора индигокармина. Годен в течение 10 дн.

Индикатор для щелочной среды (II). Готовят смешением одной части спиртового раствора фенолфталеина с одной частью спиртового раствора тимолфталеина.

Уголь активированный. При постоянной работе годен в течение 2–3 мес.

Аскарит. Пригоден для работы до тех пор, пока не изменит окраску.

Кальций хлористый $CaCl_2$. Пригоден для работы в сухом виде. В случае его обводнения производят замену.

Кислота серная H_2SO_4, концентрированная (плотность – 1,84 г/см^3) для кали-аппарата. Меняют примерно через 2–3 недели.

Калия гидроксид KOH, раствор 400 г/дм^3 для кали-аппарата. 40 г KOH осторожно растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе до 100 см^3. Меняют через 2–3 недели работы.

Установка для титрования органических кислот. При титровании органических кислот необходимо применяемые растворы и сосуд для титрования защитить от попадания в них кислотообразующих соединений из воздуха. Титрование проводят с помощью специальной установки (рис. 8.3), которая состоит из микрокомпрессора системы для очистки воздуха *1, 2, 3* и сосуда для титрования. Для создания тока воздуха можно применять газометр.

Воздух, нагнетаемый в установку, проходит через склянку *1* с активированным углем, кали-аппарат *2* с серной кислотой (можно использовать поглотители Полежаева), склянку Тищенко *3,* заполненную хлористым кальцием и аскаритом, и еще через два кали-аппарата *4*, заполненных раствором гидроксида калия концентрацией 400 г/дм^3. Склянка Тищенко *3* должна стоять так, чтобы воздух после серной кислоты проходил сначала через хлористый кальций, затем через аскарит.

Для титрования используют коническую колбочку *6* вместимостью 100 см^3. Каучуковую трубку с носиком, из которого поступает очищенный воздух, помещают у дна колбочки, что надежно защищает раствор от попадания загрязнений из внешней среды и одновременно способствует лучшему перемешиванию.

Скорость тока воздуха (один пузырек в секунду) регулируют винтовым зажимом *5*. Увеличение скорости прохождения воздуха приводит к улетучиванию жирных кислот, уменьшение – к плохому перемешиванию раствора и недостаточной защите его от окружающей среды.

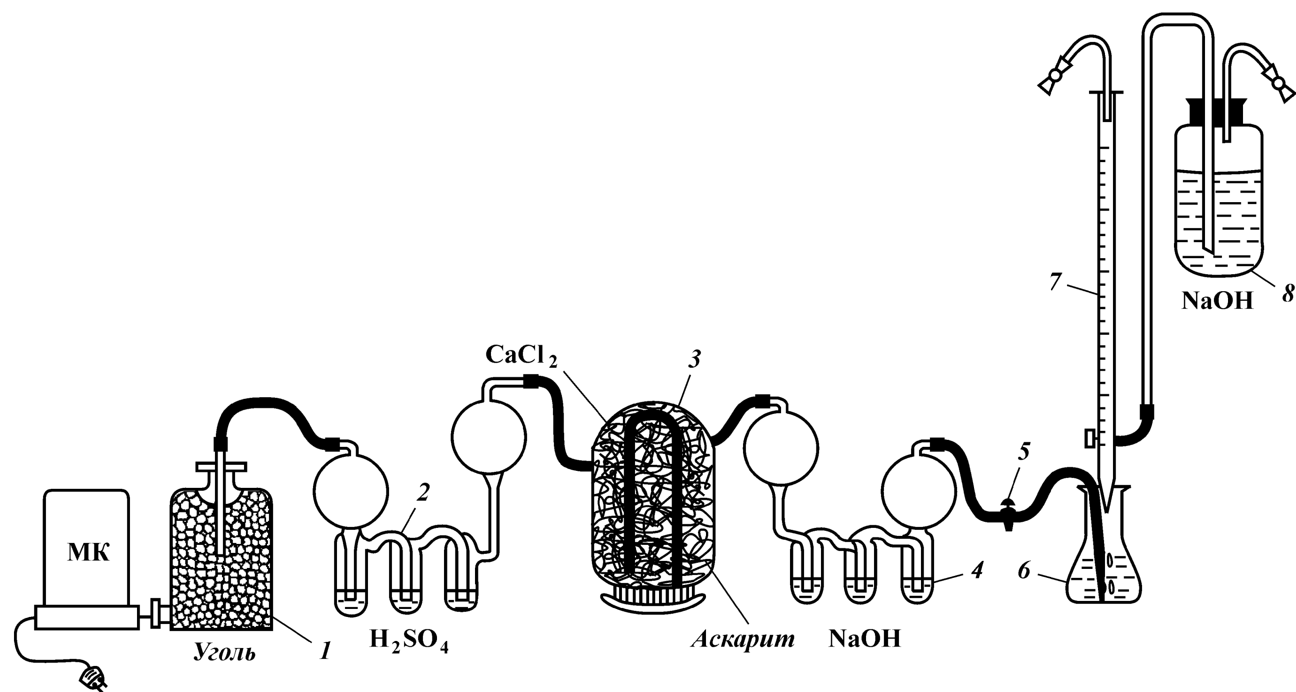


Рис. 8.3. Установка для титрования слабых органических кислот:
1 – склянка с активированным углем; 2 – кали-аппарат; 3 – склянка Тищенко; 4 – кали-аппарат; 5 – винтовой зажим; 6 – коническая колба; 7 – микробюретка; 8 – бутыль с раствором

Микрокомпрессор связан с системой поглотителей через тройник. Одна ветвь тройника присоединена к прибору, вторая свободна и снабжена каучуковой трубкой, на которую надет винтовой зажим, используемый для регулировки скорости прохождения воздуха через систему поглотителей.

Титрование ведут из микробюретки *7*, защищенной от попадания загрязнений из воздуха хлоркальциевой трубкой, заполненной аскаритом и соединенной с помощью сифона с бутылью *8* с раствором гидроксида натрия.

Перед началом работы необходимо продуть прибор в течение 30 мин, выполнить холостое титрование. Для этого в колбу отбирают 25 $см^3$ дважды дистиллированной воды, свободной от углекислого газа, добавляют 1 каплю раствора H_2SO_4 (1:4) и далее поступают так же, как при титровании проб. Расход 0,01 н раствора щелочи на холостое определение (от pH = 4,1 до pH = 9,9) не должен превышать 0,1–0,15 $см^3$. Более высокие значения могут быть вызваны либо недостаточным временем продувки прибора, либо загрязнением реактивов или поглотителей в системе продувки.

Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают 25 $см^3$ пробы, подготовленной для анализа, как описано в разделе “Мешающие влияния”, добавляют 3 капли индикатора для щелочной среды (II) и 1 каплю кислотного индикатора (I), доводят pH раствора до 4. При pH раствора меньше 4 (розовая окраска появляется после добавления кислотного индикатора) с помощью 2 н раствора NaOH добиваются появления слабой зеленой окраски раствора (pH = 4,1), а затем одной-двумя каплями 0,01 н раствора H_2SO_4 возвращают бледно-розовую окраску.

При pH пробы больше 4 (после добавления индикатора II раствор становится зеленоватым или бесцветным) добавляют по каплям 0,1 н, а затем 0,01 н раствор H_2SO_4 до появления бледно-розовой окраски.

Затем осторожно 0,01 н раствором NaOH доводят pH пробы до 4,1 (изменение окраски от бледно-розовой до зеленой). Работа ведется на грани pH = 4÷4,1.

Продувают подготовленную пробу (со скоростью 1 пузырек в секунду) воздухом, свободным от углекислого газа, в течение 10 мин. Повторно устанавливают pH = 4 1–2 каплями 0,01 н раствора H_2SO_4 (окраска бледно-розовая). Затем титруют раствором 0,01 н NaOH до зеленой окраски, что соответствует

pH = 4,1. При постоянном продувании и перемешивании продолжают титрование до появления розовато-фиолетовой окраски, что соответствует pH = 9,9, замеряют объем раствора щелочи, израсходованной на титрование пробы от pH = 4,1 до pH = 9,9. Вычитают из него объем щелочи, израсходованный на холостое определение и находят по калибровочному графику содержание органических кислот в пробе.

В одном и том же объеме пробы можно выполнить титрование несколько раз. Для этого после нейтрализации слабых кислот к исследуемой пробе добавляют несколько капель раствора H_2SO_4 (1:4) до изменения окраски индикатора. Выделившиеся в свободном состоянии слабые кислоты снова титруют по описанной выше методике. Расхождение между результатами повторных титрований, как правило, не превышает 0,01–0,02 $см^3$ 0,01 н NaOH.

В том случае, если содержание жирных кислот в пробе менее 1 мг-экв/$дм^3$, необходимо предварительно сконцентрировать пробу.

Метод концентрирования основан на том, что в интервале pH = 6,5÷10 при температуре 60–70 °С растворы солей летучих жирных кислот могут быть сконцентрированны до небольшого объема без значительных потерь.

В пробу добавляют 0,01 н раствор Na_2CO_3 и выпаривают в термостате при температуре 60 °С. Затем определение органических кислот проводят, как описано выше.

Содержание органических кислот в этом случае находят по калибровочному графику, при построении которого учитывают операцию концентрирования. Как правило, графики для первого и второго случаев не отличаются друг от друга, если при упаривании применялись достаточно чистые реактивы.

Построение калибровочного графика. Проводят серию определений органических кислот в стандартных растворах уксусной кислоты. Для этого точно отмеренные пипеткой объемы 0,01 н раствора CH_3COOH 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$, что соответствует содержанию в пробе 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 мг-экв/$см^3$, вносят в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$, доводят объем до метки дважды дистиллированной водой, свободной от углекислого газа.

Растворы титруют по приведенной методике. Каждое определение повторяют несколько раз.

По полученным данным строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию CH_3COOH в пробе, мг-экв/$см^3$; на оси ординат – объем 0,01 н раствора NaOH,

затраченный на титрование в интервале pH от 4,1 до 9,9 за вычетом значения холостого опыта, см^3.

Обработка результатов

Массовую концентрацию слабых органических кислот, X_1 (мг-экв/дм^3) и X (мг/дм^3), определяют по формулам

$$X_1 = a \cdot V_1 \cdot 1000 / V \cdot V_2;\ X = X_1 \cdot 60,$$

где a – массовая концентрация органических кислот в пробе, найденная по калибровочному графику, мг-экв/см^3; V – объем исследуемой пробы, см^3; V_1 – объем полученного дистиллята, см^3; V_2 – объем дистиллята, взятый для титрования, см^3; 60 – эквивалентная масса CH_3COOH, мг.

Если определение производят непосредственно в воде (без отгона), массовую концентрацию органических кислот, X_1 (мг-экв/дм^3), определяют по формуле

$$X_1 = a \cdot 1000 / V,$$

где V – объем воды, взятый для титрования, см^3.

Пример. Объем исследуемой воды, взятый для дистилляции V = 200 см^3; объем дистиллята V_1 = 250 см^3; объем дистиллята, взятый для титрования V_2 = 10 см^3; на титрование холостой пробы пошло 0,15 см^3 0,01 н NaOH; на титрование пробы – 2,15 см^3; с учетом поправки на холостое определение – 2,0 см^3. По калибровочному графику этому значению соответствует концентрация органических кислот в пробе a = = 0,027 мг-экв/см^3.

$$X_1 = 0{,}027 \cdot 250 \cdot 1000 / 10 \cdot 200 = 3{,}38 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 3{,}38 \cdot 60 = 203 \text{ мг/дм}^3.$$

8.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ

В водах нефтяных месторождений нафтеновые кислоты в виде нафтенатов встречаются в значительных концентрациях и могут служить поисковым признаком углеводородных залежей.

Приводится турбидиметрическое определение нафтеновых кислот.

Отбор проб. Используют пробы, отобранные на общий анализ или для определения фенолов.

Сущность метода. Метод основан на получении хлороформенного экстракта нафтеновых кислот из воды в кислой среде, растворении остатка после отгонки хлороформа в щелочи, подкислении щелочного раствора с последующим нефелометрированием образовавшейся тонкодисперсной мути.

Мешающие влияния. Определению мешают:

механические примеси, осадки гидроксидов, сорбирующие органические соединения. Для равномерного распределения твердой фазы перед проведением анализа пробу интенсивно взбалтывают;

сероводород. Для устранения мешающего влияния исследуемую воду подкисляют HCl (1:1) в присутствии метилового оранжевого и продувают через нее воздух с помощью резиновой груши в течение 5 мин, прибавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и 0,1 н раствор йода до появления синей окраски. Затем добавляют небольшое количество $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания раствора, приливают 20–25 $см^3$ NaOH (100 г/$дм^3$) и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором NaOH (5 г/$дм^3$) и дистиллированной водой. Осадок на фильтре также промывают дистиллированной водой. Фильтрат подкисляют HCl (1:1) и поступают, как описано в "Проведении анализа";

гуминовые кислоты. Их устраняют экстракцией в щелочной среде.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду, свободную от органических соединений.

Хлороформ. Не должен содержать органические кислоты. Для проверки его чистоты 80 $см^3$ хлороформа выпаривают в колбе Вюрца, затем поступают так же, как при определении нафтеновых кислот. Оптическая плотность полученного раствора не должна превышать 0,010. При большем значении ее хлороформ несколько раз промывают небольшим количеством раствора NaOH (5 г/$дм^3$), сушат над хлористым кальцием и перегоняют, отбрасывая первую и последнюю порции.

Кислота соляная HCl раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/$см^3$).

Натрия гидроксид NaOH, растворы 100 г/$дм^3$, 50 г/$дм^3$, 5 г/$дм^3$. 100 г NaOH растворяют в воде в мерном цилиндре емкостью 1 $дм^3$ и доводят объем до метки. Растворы 50 г/$дм^3$ и 5 г/$дм^3$ готовят соответствующим разбавлением первого раствора.

Йод I_2, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Крахмал (индикатор), раствор 5 г/дм^3. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см^3 воды, раствор доводят до кипения, фильтруют.

Кальций хлористый $CaCl_2$.

Петролейный эфир.

Калия гидроксид КОН, спиртовый раствор 100 г/дм^3. 5 г КОН растворяют в 96%-ном этиловом спирте в мерном цилиндре вместимостью 50 см^3 и доводят объем спиртом до метки.

Натрия сульфат Na_2SO_4, безводный.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3$.

Натрия хлорид NaCl, насыщенный раствор.

Аммоний хлористый NH_4Cl, раствор 200 г/дм^3. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3, объем раствора доводят до метки.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм^3. Растворяют 0,1 г индикатора в горячей воде в мерном цилиндре вместимостью 100 см^3, после охлаждения доводят объем до метки и фильтруют.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовый раствор 10 г/дм^3. 1 г индикатора растворяют в 96%-ном этиловом спирте, объем доводят до 100 см^3.

Нафтеновые кислоты. При отсутствии чистого реактива получают выделением из сырых нафтеновых кислот.

Выделение нафтеновых кислот. 10 г сырых нафтеновых кислот помещают в колбу вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 спиртового раствора КОН (100 г/дм^3), присоединяют к обратному холодильнику, нагревают 40–60 мин. Необходимо следить за равномерным кипением жидкости. Затем содержимое колбы разбавляют 50 см^3 воды и переносят в делительную воронку. Добавляют 50 см^3 бензина, взбалтывают, отделяют экстракт. Операцию повторяют еще два раза.

Из спирто-щелочного раствора солей нафтеновых кислот отгоняют спирт, остаток (нафтеновые мыла) разбавляют водой и прибавляют HCl (1:1) до кислой реакции по метилоранжу. При этом выделяются свободные нафтеновые кислоты в виде эмульсии. Выделившиеся кислоты экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 50 см^3) в делительной воронке. После отстаивания отделяют прозрачный эфирный слой от водного раствора и промывают его насыщенным раствором NaCl до отрицательной реакции промывной жидкости на HCl по метилоранжу.

Эфирный экстракт сушат над безводным Na_2SO_4, отгоняют петролейный эфир и остаток выдерживают при 120 °С в течение 45 мин.

Стандартный раствор нафтеновых кислот, 5 г/дм^3. В маленьком стаканчике взвешивают 0,5 г нафтеновых кислот (с точностью до 0,1 мг), приливают ~20 см^3 воды, 5 капель фенолфталеина и нейтрализуют кислоту небольшими порциями раствора NaOH (5 г/дм^3) до сохранения устойчивой розовой окраски. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем раствора доводят водой до метки.

Рабочий раствор нафтеновых кислот, 0,1 мг/см^3. Переносят 2 см^3 стандартного раствора в мерную колбу (V = 100 см^3), объем доводят водой до метки.

Проведение анализа

Отбирают 100–300 см^3 нефильтрованной хорошо перемешанной исследуемой воды, вносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3. Пробу подщелачивают раствором NaOH (50 г/дм^3) до pH = 7–8, в случае выпадения осадка добавляют 5–10 см^3 NH_4Cl (200 г/дм^3).

Добавляют 20 см^3 хлороформа, взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя сливают экстракт. Экстракцию повторяют еще раз. Таким образом освобождаются от гуминовых кислот.

Пробу подкисляют раствором HCl (1:1) до pH = 1–2, добавляют хлороформ: один раз – 20 см^3 и два раза – по 15 см^3. Каждый раз взбалтывают по 5 мин, отстаивают. Экстракт переносят в колбу Вюрца, хлороформ отгоняют на водяной бане и выпаривают досуха.

Параллельно в другой колбе Вюрца выпаривают 80 см^3 хлороформа. Эта проба используется в качестве холостого опыта, с ней выполняют все операции, описанные ниже для исследуемой воды.

Для полной растворимости остатка без отключения водяной бани в колбы Вюрца добавляют по 15 см^3 раствора NaOH (5 г/дм^3). Растворы фильтруют в мерные колбы (V = 100 см^3) через бумажный фильтр "синяя лента", предварительно обработанный горячим раствором NaOH (5 г/дм^3).

Фильтр промывают несколько раз горячей водой до объема фильтрата в мерной колбе ~85 см^3. Пробу охлаждают, прибавляют 5 см^3 раствора HCl (1:1), доводят объем водой до метки, перемешивают и через 5 мин колориметрируют на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 30–50 мм со светофильтром λ = 400 нм.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 пипеткой отбирают 0; 1,0; 2,0; ...; 20 см^3 рабочего раствора (0,1 мг/см^3), что соответствует массовой

концентрации нафтеновых кислот в пробе 0; 0,1; 0,2; ...; 2,0 мг/см^3. Доводят объем в колбах до ~85 см^3, добавляют 5 см^3 HCl (1:1), доливают водой до метки, перемешивают и через 5 мин колориметрируют, как описано в "Проведении анализа".

По полученным результатам строят градуировочный график: на оси абсцисс – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе, мг/см^3; на оси ординат – соответствующее значение оптической плотности с учетом значения нулевой пробы.

В случае высокой концентрации нафтеновых кислот и отсутствия фотоэлектроколориметра пользуются шкалой эталонов. Для этого в колориметрические пробирки с притертой пробкой (V = 25 см^3) отбирают пипеткой 0; 1; 2; ...; 8 см^3 рабочего раствора (0,1 мг/см^3), что соответствует массовой концентрации нафтеновых кислот в пробе 0; 0,1; 0,2; ...; 0,8 мг/см^3, объем доводят водой до 20 см^3 и, перемешивая, добавляют 4–5 капель HCl (1:1).

В этом случае щелочной раствор исследуемой пробы в мерной колбе (V = 85 см^3) после охлаждения доводят водой до метки, не добавляя соляной кислоты. В колориметрическую пробирку (V = 25 см^3) отбирают 20 см^3 щелочного раствора, добавляют 4–5 капель HCl (1:1), перемешивают, сравнивают со стандартной шкалой и визуально по интенсивности мути определяют содержание нафтеновых кислот в пробе.

Обработка результатов

Массовую концентрацию нафтеновых кислот X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000 / V,$$

где a – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе, найденная по калибровочному графику, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

При визуальном определении нафтеновых кислот массовую концентрацию X (мг/дм^3), рассчитывают по формуле

$$X = c \cdot V_1 \cdot 1000 / (V_2 \cdot V),$$

где c – массовая концентрация нафтеновых кислот в пробе стандартного раствора, мг/см^3; V – объем исследуемой пробы, см^3; V_1 – объем щелочного раствора нафтеновых кислот, см^3; V_2 – объем раствора нафтеновых кислот, взятый для колориметрирования, см^3.

Пример. Объем воды, взятый для экстракции V = 50 см^3; объем щелочного раствора V_1 = 100 см^3; объем, взятый для

колориметрирования V = 20 см^3. Интенсивность образовавшейся мути соответствует эталонному раствору в пробирке с массовой концентрацией нафтеновых кислот 0,3 мг/см^3:

$$X = 0{,}3 \cdot 100 \cdot 1000/(20 \cdot 50) = 30\ \text{мг/дм}^3.$$

8.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Неблагоприятная экологическая обстановка в Российской Федерации продолжает непрерывно ухудшаться, особенно в местах, где расположены крупнейшие промышленные и нефтеперерабатывающие предприятия, в регионах нефте- и газодобычи, а также в местах скопления автомобильного транспорта. Ущерб от загрязнения окружающей среды оценивается в десятки миллионов рублей.

Отсутствие систематического контроля состояния окружающей среды из-за нехватки средств контроля и нормативных документов ведет к тому, что постоянно растет число сбросов нефтепродуктов в природные и сточные воды, в почву. Поэтому весьма актуальной задачей при решении экологической проблемы в России остается разработка перспективных приборов и методик пробоподготовки для контроля загрязнения водной среды и почвы нефтепродуктами.

В соответствующих отечественных и зарубежных нормативных документах для оценки содержания нефтепродуктов в воде в основном используется экстракционно-фотометрический метод. Основными трудностями для использования этого метода являются:

отсутствие в РФ современной, высокочувствительной и недорогой измерительной аппаратуры;

отсутствие в отечественных и зарубежных приборах-аналогах возможности определения отдельных составляющих нефтепродуктов;

использование в РФ в действующих методиках пробоподготовки токсичных растворителей (CCl_4 – четыреххлористого углерода и др.) в качестве экстрагента нефтепродуктов.

Стационарные измерения оптической плотности на длине волны λ = 3,42 мкм. В связи с этим возникла необходимость разработки отечественного высокочувствительного, малогабаритного ИК-анализатора и методик контроля, позволяющих проводить измерения в спектральном диапазоне 2,0–3,5 мкм.

Нефть и нефтепродукты являются сложной и не постоян-

Таблица 8.2

Группы	Частота, $см^{-1}$	Длина волны, мкм
CH	2850	3,5
CH_2	2920	3,42
CH_3	2960	3,38
CH-ароматические	3040	3,30

ной по составу смесью низко- и высокомолекулярных углеводородов. Под термином “нефтепродукты” принято считать смесь неполярных и малополярных углеводородов, растворяющихся в гексане. Обычно это смесь углеводородов различных классов (алифатических, алициклических, ароматических), являющихся основной составной частью нефти и имеющих следующие полосы поглощения в ИК-области спектра в зависимости от структурных элементов углеводородов (табл. 8.2).

В предлагаемой методике пробоподготовки и измерения на разрабатываемой высокочувствительной аппаратуре предусматривается определение не только суммарного содержания нефтепродуктов на длине волны λ = 3,42 мкм, но и некоторых их составляющих при небольших объемах проб воды.

Отбор и хранение проб воды. Отбор проб производится в соответствии ГОСТ 17.1.4.01–80. Объем отобранной пробы в зависимости от содержания нефтепродуктов в воде и от типа используемого прибора должен соответствовать значениям, указанным в табл. 8.3.

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 $см^3$ концентрированной кислоты и 10 $см^3$ четыреххлористого углерода на 1 $дм^3$ пробы). При экстракции этот объем следует учитывать.

Подготовка посуды. Бутыли для отбора и хранения проб,

Таблица 8.3

Объемы анализируемой пробы и экстрагента для анализатора ИКАН

Содержание нефтепродуктов в воде, $мг/дм^3$	Объем пробы, $дм^3$	Объем экстрагента, $см^3$	Рабочая длина кюветы, мм
0,05–25	0,5	30	50
25–125	0,1	20	20
125–1000	0,02	20	10

посуду для анализа моют раствором хромовой смеси или азотной кислоты 1:1 и промывают дистиллированной водой.

Посуда для определения нефтепродуктов проверяется на чистоту, для чего сухую посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом (не менее 5 $см^3$), сливают его в кювету прибора, при этом показания должны быть близки к значениям, полученным при проверке четыреххлористого углерода. Если показание прибора превышает это значение, то операцию ополаскивания повторяют до получения желаемого результата.

Сущность метода. Методика предназначена для измерения массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом на ИК-анализаторе ИКАН.

Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 0,05 до 1000 мг/$дм^3$.

Метод заключается:

1) в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом или фреоном;

2) в отделении нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов в полученном экстракте на колонке, заполненной оксидом алюминия;

3) в измерении концентрации нефтепродуктов в элюате методом ИК-спектрометрии.

Проведение анализа

Подготовка хроматографической колонки. В нижнюю часть колонки помещают слой (1 см) стекловолокна или ваты (предварительно промытых в четыреххлористом углероде и высушенных). В колонку засыпают 6 г оксида алюминия и вновь помещают слой стекловолокна (0,5 см). Оксид алюминия в колонке используют однократно.

Подготовка кювет. Кварцевые кюветы и крышки к ним обезжиривают хромовой смесью (30 г калия двухромовокислого на 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты), тщательно промывают водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Обработка кювет щелочными растворами и длительное их нагревание не рекомендуется.

Металлические кюветы обезжириваются моющими средствами неорганического происхождения и тщательно промываются водопроводной водой.

В сосуд с пробой воды (см. табл. 8.3) приливают разбавленную серную кислоту (1:10) из расчета 2 $см^3$ кислоты на

100 см^3 пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, то серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см^3 четыреххлористого углерода и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще четыреххлористый углерод в экстрактор (если проба была законсервирована CCl_4, то добавляют его столько, чтобы общее количество CCl_4 соответствовало данным табл. 8.3) и включают экстрактор на 3 мин, отстаивают эмульсию до расслоения в течение 3–5 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 50 см^3. Далее проводят вторую экстракцию. Общий экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее 5 г сульфата натрия на 30 см^3 экстракта до его осветления), после чего его осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 см^3.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды V.

В подготовленную колонку наливают 8 см^3 четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, полученный экстракт постепенно пропускают через колонку. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см^3 четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см^3, причем первые 4 см^3 элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету. Проводят измерения и фиксируют показания прибора $C_{изм}$, соответствующее количеству нефтепродуктов в 1 дм^3 элюата.

Мешающие влияния. На результаты определения нефтяных углеводородов могут оказывать влияние углеводороды естественного происхождения. При отборе, хранении, экстракции проб не допускается их испарение.

На точность определения в большой степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов, запрещается применение смазки кранов делительной воронки. Используемую при анализе посуду следует тщательно вымыть и ополоснуть четыреххлористым углеродом. Реактивы и растворители должны быть очищены. Критерием их чистоты является отсутствие поглощения в инфракрасной области спектра.

Реактивы. Кислота серная H_2SO_4, ГОСТ 4204–77 концентрированная и разбавленная водой 1:10.

Натрий сернокислый, безводный, ГОСТ 4166.

Перед использованием реактив прокаливают при 110 °С в течение 3 ч.

Кислота азотная, ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220–75.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709–72.

Волокно стеклянное, ГОСТ 10727–91.

Оксид алюминия, второй степени активности, ТУ 6-09-426.

Перед употреблением прокаливают при температуре 600 °С в течение 4 ч, после чего добавляют к прокаленному оксиду дистиллированную воду (3 % масс.) и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

Углерод четыреххлористый МРТУ 6-09-2666-65, возможно использование фреона 113 ГОСТ 23844–79.

На приборе ИКАН проверку спектральной частоты CCl_4 проводят по измерению его коэффициента пропускания "П" относительно воздуха в кювете $L_{опт}$ = 50 мм на длине волны 3,42 мкм. Четыреххлористый углерод пригоден для работы, если величина коэффициента "П" больше 70 %. При меньшем значении "П" экстрагент очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

Стандартный образец, состав раствора нефтепродуктов ДСЗУ 022.22–96 (50 мг/см^3).

Приготовление градуировочного раствора из ДСЗУ 022.22–96, имеющего состав изооктан – 37,5 % масс., метан – 37,5 % масс., бензол – 25 % масс.

Приготовление градуировочного раствора № 1 с концентрацией углеводородов 1,00 г/дм^3.

Приготовление на основе ДСЗУ 022.22–96.

Из ампулы ДСЗУ пипеткой отбирают 2 см^3 раствора (50 мг/см^3), переносят в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до метки четыреххлористым углеродом. Тщательно перемешивают. Раствор № 1 хранить в стеклянной емкости с притертой пробкой.

Срок хранения – 6 мес в холодильнике.

Приготовление градуировочного раствора № 2 с концентрацией углеводородов 100 мг/дм^3.

Отбирают аликвоту раствора № 1 с помощью пипетки объемом 25 см^3, помещают ее в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Раствор хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой.

Срок хранения раствора 2 мес в холодильнике.

Способ градуировки прибора. Концентрацию нефтепродуктов в элюате определяют по градуировочному графику или по

коэффициенту факторизации F. Для построения графика или определения F готовят серию эталонных растворов с известными концентрациями нефтепродуктов разбавлением градуировочных растворов 1 и 2 четыреххлористым углеродом. Градуировку проводят согласно инструкции по эксплуатации прибора.

Условия выполнения измерений. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха 10–35 °С;
атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (630–800 мм рт.ст.);
относительная влажность до 80±5 %;
напряжение сети 220±10 В.

Обработка результатов измерений

Концентрацию нефтепродуктов в воде вычисляют по формуле

$$X = \frac{a \cdot V_1 K}{V},$$

где a – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе, мг/дм^3; V_1 – объем экстракта, см^3; V – объем пробы воды, взятой для определения, см^3; K – коэффициент разбавления элюата.

Разбавление элюата четыреххлористым углеродом проводится в случае невозможности измерения концентрации нефтепродуктов на приборе (зашкаливание).

Для двух параллельных определений получают два значения концентраций X_1 и X_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$X_{i\text{ср}} = (X_1 + X_2)/2.$$

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого:

$$(X_1 - X_2) < d,$$

то среднее арифметическое значение принимают за среднее найденное значение. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу.

По среднему арифметическому значению концентрации рассчитывают абсолютную погрешность в виде

$$X + \Delta \ (\text{мг}/\text{дм}^3)$$

при $P = 0{,}95$.

Численное значение результата должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности. Например, если $X_1 = 0{,}1$, $X_2 = 0{,}2$, то $X_1 - X_2 = 0{,}1$; $d = 0{,}6$.

8.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ

Меркаптаны – тиоспирты (R–S–H) и тиоэфиры (R–S–R′), производные спиртов и эфиров, у которых атом кислорода замещен атомом серы, что отражается на свойствах этих соединений: ярко выраженные кислотные свойства в реакции со щелочами $R{-}S{-}H + NaOH \rightarrow R{-}S{-}Na + H_2O$, окислами и гидроксидами тяжелых металлов $2R{-}S{-}H + HqO \rightarrow (R{-}S{-})_2Hq + H_2O$, в результате которых образуются меркаптиды.

Метилмеркаптан представляет собой газ, все его гомологи являются жидкими или твердыми веществами, плохо растворимыми в воде и хорошо растворимыми в органических растворителях.

В водах газовой отрасли меркаптаны являются результатом взаимодействия в восстановительных условиях кислородсодержащих органических компонентов с сероводородом при высоком его содержании в газе и воде.

Меркаптаны присутствуют в сточных водах в виде меркаптидов, их ПДК в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,0002 мг/дм^3.

Приводятся качественное определение и метод раздельного определения сероводорода и меркаптанов йодометрическим титрованием.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно "Требованиям к отбору проб", консервируют щелочью (NaOH) из расчета 4 г на 1 дм^3 воды. Можно использовать пробы, отобранные для определения фенолов.

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Количественный метод определения меркаптанов в пробе довольно трудоемкий по времени проведения, поэтому целесообразно сначала провести качественное определение.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота уксусная CH_3COOH, 70%-ная.

Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$, раствор 200 г/дм^3. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре (V = 100 см^3) и доводят объем до метки.

Аммония хлорид NH_4Cl.

Меди хлорид $CuCl_2$.

Аммиак NH_4OH, водный раствор 25%-ный.

Щелочной реагент, раствор для качественного определения. 1,5 г $CuCl_2$ и 3 г NH_4Cl растворяют в небольшом объеме воды,

добавляют 3 см^3 водного раствора аммиака (25%-ного) и смесь разбавляют водой до 60 см^3. Перед использованием добавляют равный объем водного раствора солянокислого гидроксиламина.

Проведение анализа

На часовое стекло помещают каплю анализируемой пробы, прибавляют каплю уксусной кислоты и каплю щелочного раствора реагента. В присутствии небольших концентраций меркаптана появляется желтая или коричневая окраска, при больших концентрациях – выпадает окрашенный осадок.

РАЗДЕЛЬНОЕ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

Сущность метода. Метод основан на избирательном поглощении сероводорода и меркаптанов соответствующими поглотительными растворами кадмия с последующим йодометрическим определением.

Мешающие влияния. Определению мешают все соединения, отдуваемые с током газа, их влияние устраняют в ходе определения.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота соляная HCl, раствор 1:1. К одному объему воды приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота соляная HCl, раствор 1:3. К трем объемам воды приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1:4. 80 см^3 воды наливают в термостойкий стакан и приливают 20 см^3 H_2SO_4 (плотность – 1,84 г/см^3).

Калия бихромат $K_2Cr_2O_7$, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Калия йодид KI, раствор 150 г/дм^3. 15 г KI помещают в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 100 см^3.

Натрия карбонат Na_2CO_3, раствор ~1 н. 5,6 г Na_2CO_3 растворяют в воде в мерном цилиндре и доводят объем до 100 см^3.

Кадмия хлорид $CdCl_2$, раствор 100 г/дм^3. 20 г соли растворяют в воде в мерном цилиндре ($V = 200$ см^3), объем доводят до метки. К 100 см^3 раствора добавляют 1 см^3 HCl (плотность – 1,19 г/см^3) и используют для поглощения сероводорода.

Кадмия карбонат $CdCO_3$, щелочной раствор (суспензия). Смешивают 60 см^3 раствора $CdCl_2$ (100 г/дм^3, без подкисле-

ния) с 10 см^3 1 н раствора Na_2CO_3. Полученную суспензию перед заполнением ею склянок Дрекселя взбалтывают.

Йод I_2, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением.

Крахмал, индикатор, $(C_6H_{10}O_5)_n$, раствор 5 г/см^3. 0,5 г крахмала растворяют в 100 см^3 воды и нагревают до кипения. Раствор фильтруют.

Натрий серноватистокислый $Na_2S_2O_3$, растворы 0,1 н и 0,01 н. Готовят из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. Установка поправочного коэффициента *K* нормальности $Na_2S_2O_3$ описана в разделе 6.1.

Проведение анализа

Согласно табл. 8.4, в колбу (рис. 8.4) для отдувки *5* отбирают необходимый объем пробы, доливают водой до 200 см^3 и подкисляют раствором HCl (1:3) до pH < 5. Колбу подсоединяют к системе из 4-х склянок Дрекселя, заполненных поглотительными растворами: в первые две склянки *1*, *2* наливают по 25 см^3 подкисленного раствора $CdCl_2$, в *3* и *4* склянки – по 25 см^3 суспензии $CdCO_3$.

Отдувку серосодержащих компонентов ведут с помощью инертного газа. Скорость барботирования ~3–4 пузырька в секунду; 30–45 мин отдувку ведут без нагрева. Затем колбу нагревают на водяной бане до 97–100 °С и продолжают отдувать 2 ч. Постепенно увеличивая скорость барботирования инертного газа (~ в 3 раза), отдувают еще 1 ч. Основная масса сероводорода и меркаптана отдувается в течение первых 30–45 мин, далее процесс замедляется.

Содержимое поглотительных склянок *3* и *4* количественно переносят в коническую колбу, ополаскивая склянки небольшими порциями дистиллированной воды. Объем пробы в колбе ~100 см^3.

Таблица 8.4

Ориентировочный объем пробы в зависимости от предполагаемого содержания в воде сероводорода и меркаптанов

Содержание H_2S и меркаптанов (каждого), мг/дм^3	Объем пробы, см^3
< 15	200
15–30	100
30–60	50
60–120	25
120–270	10
270–600	5

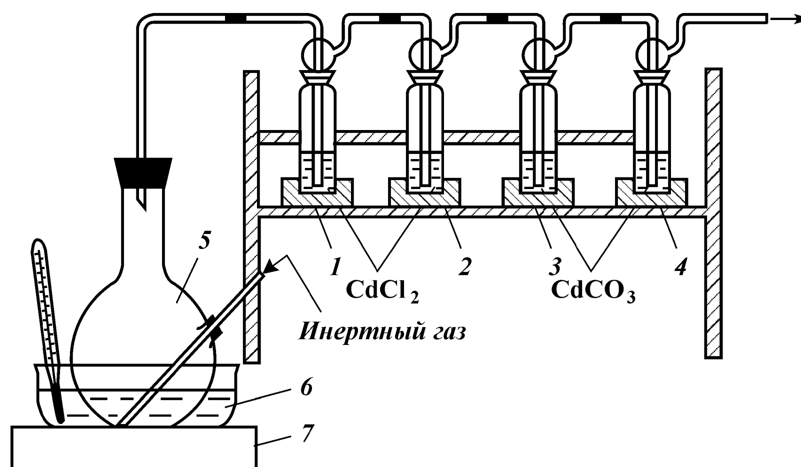


Рис. 8.4. Установка для отдувки серосодержащих компонентов (сероводород, меркаптаны):
1, 2 – склянки Дрекселя с поглотительным раствором $CdCl_2$ (для поглощения H_2S); *3, 4* – склянки Дрекселя с поглотительным раствором $CdCO_3$ (для поглощения меркаптанов); *5* – колба для отдувки; *6* – водяная баня; *7* – электроплитка

В пробу добавляют 10 см^3 0,01 н раствора I_2, 10 см^3 разбавленной HCl (1:1), колбу закрывают пробкой, содержимое перемешивают, выдерживают в темном месте 10 мин. Избыток йода оттитровывают 0,01 н раствором $Na_2S_2O_3$ до светло-соломенного цвета, добавляют 1–2 см^3 крахмала и продолжают титрование до исчезновения сине-фиолетовой окраски раствора.

Параллельно проводят холостое титрование, для которого к 20 см^3 0,01 н раствора йода приливают 10 см^3 раствора HCl (1:1) и поступают так, как описано выше. По результатам титрования рассчитывают содержание меркаптанов.

Аналогично поступают при определении сероводорода, используя растворы-поглотители из склянок Дрекселя *1* и *2*.

Обработка результатов

Массовую концентрацию метилмеркаптана X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0{,}01 \cdot 48 \cdot 1000 / V,$$

где a – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3; b – объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсхо-

дованный на титрование анализируемой пробы, см^3; K – поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$; V – объем анализируемой пробы, см^3; 0,01 – нормальность раствора $Na_2S_2O_3$; 48 – эквивалентная масса метилмеркаптана, мг (в пересчете на серу, масса S – 32, мг).

Массовую концентрацию сероводорода X (мг/дм^3) вычисляют по формуле:

$$X = (a - b) \cdot K \cdot 0{,}01 \cdot 17 \cdot 1000 / V,$$

где 17 – эквивалентная масса H_2S, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями: 0,1 мг/дм^3 при массовой концентрации до 1 мг/дм^3; 0,3 мг/дм^3 при массовой концентрации от 1 до 4 мг/дм^3; 8 % относительных – при более высоких концентрациях.

Пример. Объем анализируемой пробы V = 100 см^3; объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование холостой пробы a = 9,1 см^3; объем раствора $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование анализируемой пробы b = 7,9 см^3; поправочный коэффициент нормальности раствора $Na_2S_2O_3$, K = 0,96.

Массовая концентрация метилмеркаптана в пробе

$$X = (9{,}1 - 7{,}9) \cdot 0{,}96 \cdot 0{,}01 \cdot 48 \cdot 1000 / 100 = 5{,}53 \text{ мг/дм}^3.$$

Содержание меркаптана в пробе в пересчете на серу

$$X = (9{,}1 - 7{,}9) \cdot 0{,}96 \cdot 0{,}01 \cdot 32 \cdot 1000 / 100 = 3{,}69 \text{ мг/дм}^3.$$